

009513580

WPI Acc No: 1993-207116/199326

XRAM Acc No: C93-091735

Enhancing paper dry strength without reducing softness - by adding combination of cationic polymer and anionic guar or bean gum with synergistic effect

Patent Assignee: HERCULES INC (HERC)

Inventor: DASGUPTA S P

Number of Countries: 014 Number of Patents: 014

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week | |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|--------|---|
| EP 548960 | A1 | 19930630 | EP 92121915 | A | 19921223 | 199326 | B |
| AU 9331072 | A | 19930624 | AU 9331072 | A | 19930106 | 199332 | |
| CA 2086030 | A | 19930624 | CA 2086030 | A | 19921222 | 199337 | |
| TW 207561 | A | 19930611 | TW 92110343 | A | 19921224 | 199340 | |
| JP 6010296 | A | 19940118 | JP 92361945 | A | 19921224 | 199408 | |
| US 5318669 | A | 19940607 | US 91812534 | A | 19911223 | 199422 | |
| | | | US 92929554 | A | 19920814 | | |
| US 5338407 | A | 19940816 | US 91812534 | A | 19911223 | 199432 | |
| AU 659902 | B | 19950601 | AU 9331072 | A | 19930106 | 199530 | |
| US 5502091 | A | 19960326 | US 91812534 | A | 19911223 | 199618 | |
| | | | US 92929554 | A | 19920814 | | |
| | | | US 94202417 | A | 19940228 | | |
| US 5633300 | A | 19970527 | US 91812534 | A | 19911223 | 199727 | N |
| | | | US 94202417 | A | 19940228 | | |
| | | | US 95483616 | A | 19950607 | | |
| CA 2086030 | C | 19970930 | CA 2086030 | A | 19921222 | 199801 | |
| EP 548960 | B1 | 19980304 | EP 92121915 | A | 19921223 | 199813 | |
| DE 69224604 | E | 19980409 | DE 624604 | A | 19921223 | 199820 | |
| | | | EP 92121915 | A | 19921223 | | |
| JP 3163188 | B2 | 20010508 | JP 92361945 | A | 19921224 | 200128 | |

Priority Applications (No Type Date): US 92929554 A 19920814; US 91812534 A 19911223; US 94202417 A 19940228; US 95483616 A 19950607

Cited Patents: EP 362770; EP 493757; US 3058873; US 4557801

Patent Details:

| Patent No | Kind | La | Pa | Main IPC | Filing Notes | |
|--|------|----|----|-------------|----------------------------------|--|
| EP 548960 | A1 | E | 27 | D21H-017/32 | | |
| Designated States (Regional): AT DE ES FR GB IT NL PT SE | | | | | | |
| AU 9331072 | A | | | D21H-021/18 | | |
| CA 2086030 | A | | | D21H-017/71 | | |
| TW 207561 | A | | | D21H-017/44 | | |
| JP 6010296 | A | | 12 | D21H-017/24 | | |
| US 5318669 | A | | 9 | D21H-017/31 | CIP of application US 91812534 | |
| US 5338407 | A | | 5 | D21H-017/32 | | |
| AU 659902 | B | | | D21H-021/18 | Previous Publ. patent AU 9331072 | |
| US 5502091 | A | | 9 | C08L-089/00 | CIP of application US 91812534 | |
| | | | | | Div ex application US 92929554 | |
| | | | | | Div ex patent US 5318669 | |
| US 5633300 | A | | 10 | C08L-005/00 | CIP of application US 91812534 | |
| | | | | | Cont of application US 94202417 | |
| | | | | | CIP of patent US 5338407 | |
| | | | | | Cont of patent US 5502091 | |
| CA 2086030 | C | | | D21H-017/71 | | |
| EP 548960 | B1 | E | 27 | D21H-017/32 | | |
| Designated States (Regional): AT DE ES FR GB IT NL PT SE | | | | | | |
| DE 69224604 | E | | | D21H-017/32 | Based on patent EP 548960 | |
| JP 3163188 | B2 | | 13 | D21H-017/24 | Previous Publ. patent JP 6010296 | |

Abstract (Basic): EP 548960 A

Process comprises adding a combination of cationic polymer (I) and anionic polymer (II), separately or together, to bleached pulp. (II) is carboxymethyl guar (IIA), carboxymethyl bean gum (IIB), carboxymethyl hydroxyethyl guar (IIC) and/or carboxymethyl hydroxypropyl guar (IID);

and (I) is a cationic guar (IA), cationic acrylamide copolymer (IB) and/or cationic bean gum (IC), opt. mixed with a cationic wet strength amine-epichlorohydrin resin (III), i.e., a polyamide-epichlorohydrin (PAE) resin, a polyalkylenepolyamine- epichlorohydrin (PAPAE) resin or an amine polymer epichlorohydrin (APE) resin, in which amine gps. have been alkylated with epichlorohydrin (IV) to give a polyamine-epichlorohydrin resin with azetidinium or epoxide functionality.

Pref. (II) is an anionic guar. (I) is (IA) or (IB) or a combination of (I) and (III) is used. (II) is obtd. by reacting a natural guar with caustic and then monochloroacetate; and (IA) by reacting a natural guar with caustic and then quat. ammonium chloride.

USE/ADVANTAGE - Additives are useful in pump used for making tissues and towels. Enhancement of dry strength of paper without reducing its softness. The (I)/(II) combination has a synergistic effect and is more effective than either component alone.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 548960 B

Process comprises adding a combination of cationic polymer (I) and anionic polymer (II), separately or together, to bleached pulp. (II) is carboxymethyl guar (IIA), carboxymethyl bean gum (IIB), carboxymethyl hydroxyethyl guar (IIC) and/or carboxymethyl hydroxypropyl guar (IID); and (I) is a cationic guar (IA), cationic acrylamide copolymer (IB) and/or cationic bean gum (IC), opt. mixed with a cationic wet strength amine-epichlorohydrin resin (III), i.e., a polyamide-epichlorohydrin (PAE) resin, a polyalkylenepolyamine- epichlorohydrin (PAPAE) resin or an amine polymer epichlorohydrin (APE) resin, in which amine gps. have been alkylated with epichlorohydrin (IV) to give a polyamine-epichlorohydrin resin with azetidinium or epoxide functionality.

Pref. (II) is an anionic guar. (I) is (IA) or (IB) or a combination of (I) and (III) is used. (II) is obtd. by reacting a natural guar with caustic and then monochloroacetate; and (IA) by reacting a natural guar with caustic and then quat. ammonium chloride.

USE/ADVANTAGE - Additives are useful in pump used for making tissues and towels. Enhancement of dry strength of paper without reducing its softness. The (I)/(II) combination has a synergistic effect and is more effective than either component alone.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5633300 A

A composition comprising: (1) an anionic polymeric component selected from the group of polymers consisting of carboxymethyl guar, carboxymethyl bean gum, carboxymethyl hydroxyethyl guar, and a carboxymethyl hydroxypropyl guar, and (2) a cationic polymeric component selected from the group of polymers consisting of cationic wet strength resin and cationic wet strength resin combined with additional cationic polymer selected from the group consisting of cationic guar, a cationic acrylamide copolymer, and a cationic bean gum, the cationic wet strength resin being an amine polymer-epichlorohydrin resin selected from the group consisting of a polyamide-epichlorohydrin (PAE) resin, a polyalkylenepolyamine-epichlorohydrin (PAPAE) resin, and an amine polymer-epichlorohydrin (APE) resin, in which amine groups have been alkylated with epichlorohydrin to produce a polyamine-epichlorohydrin resin that has azetidinium or epoxide functionality.

Dwg.0/0

US 5502091 A

A compsn. for modifying a paper pulp slurry to enhance the dry strength of the paper produced without reducing its softness consisting essentially of: (1) an anionic polymeric component selected from carboxymethyl guar, carboxymethyl bean gum, carboxymethyl hydroxyethyl guar, and a carboxymethyl hydroxypropyl guar, and (2) a cationic polymeric component selected from a cationic guar, a cationic acrylamide copolymer, a cationic bean gum, a cationic wet strength resin, and both a cationic wet strength resin and at least one of the other of the cationic polymers, the wet strength resin being a polyamide-epichlorohydrin (PAE) resin, a polyalkylenepolyamine-epichlorohydrin (PAPAE) resin, and an amine

polymer-epichlorohydrin (APE) resin, in which amine gps. have been alkylated with epichlorohydrin to produce a polyamine-epichlorohydrin resin that has azetidinium or epoxide functionality.

Dwg.0/0

US 5338407 A

Paper with enhanced dry strength without reduced softness is produced by adding aq. bleached pulp furnish, and anionic carboxymethyl guar in carboxymethyl hydroxyethyl guar, and cationic acrylamide copolymer and/or cationic guar. Total amt. of anionic and cationic material is 0.05-5 wt.% based in dry pulp. The ratio of anionic material to cationic material is 1/20-10/1.

Pref. ratio of anionic guar to cationic guar is 2/1-1/2 (about 1/1).

ADVANTAGE - Process is more efficient than known processes.

Dwg.0/0

US 5318669 A

The making of paper to enhance the dry strength of the paper produced without substantially reducing its softness, comprises adding, separately or together, to the pulp stock in the wet end of a paper machine that consists of a bleached pulp furnish, the additives consisting of (1) an anionic polymeric component from polymers consisting of carboxymethyl guar, carboxymethyl bean gum, carboxymethyl hydroxyethyl guar, and a carboxymethyl hydroxypropyl guar, and (2) a cationic polymer from cationic guar, a cationic acrylamide copolymer, a cationic bean gum, a cationic wet strength resin, and both a cationic wet strength resin and one or more of the other of the cationic polymers, the cationic wet strength resin being a polymeric amine epichlorohydrin resin from polyamide-epichlorohydrin (PAE) resin, a polyalkylene polyamine epichlorohydrin (PAPAE) resin, and an amine polymer-epichlorohydrin (APE) resin, in which amine polymer epichlorohydrin resin amine gps. have been alkylated with epichlorohydrin to produce a polyamine-epichlorohydrin resin that has azetidinium or epoxide functionality, the anionic component and the cationic component being added to the pulp furnish, in a total amt. of 0.1-5 % w.r.t. dry wt. of the pulp, and the ratio of the anionic component to the cationic component being 1/20-10/1.

USE/ADVANTAGE - Making paper. Enhanced dry strength without loss of softness.

Dwg.0/0

Title Terms: ENHANCE; PAPER; DRY; STRENGTH; REDUCE; SOFT; ADD; COMBINATION; CATION; POLYMER; ANION; GUAR; BEAN; GUM; SYNERGISTIC; EFFECT

Derwent Class: A25; A97; F09

International Patent Class (Main): C08L-005/00; C08L-089/00; D21H-017/24; D21H-017/31; D21H-017/32; D21H-017/44; D21H-017/71; D21H-021/18

International Patent Class (Additional): D21H-011/00; D21H-013/00; D21H-015/00; D21H-017/33; D21H-017/37; D21H-017/45; D21H-017/55; D21H-017/56; D21H-017/72; D21H-021/20

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-A00A; A04-D04A; A10-E08C; A12-W06B; A12-W06D; F05-A06C

Plasdoc Codes (KS): 0004 0013 0037 0158 0161 0164 0207 0209 0231 0620 1282 1283 1407 1450 1597 1601 1715 1729 1745 1985 1989 1990 2000 2002 2015 2022 2178 2180 2182 2198 2207 2798 3001 3002 3194

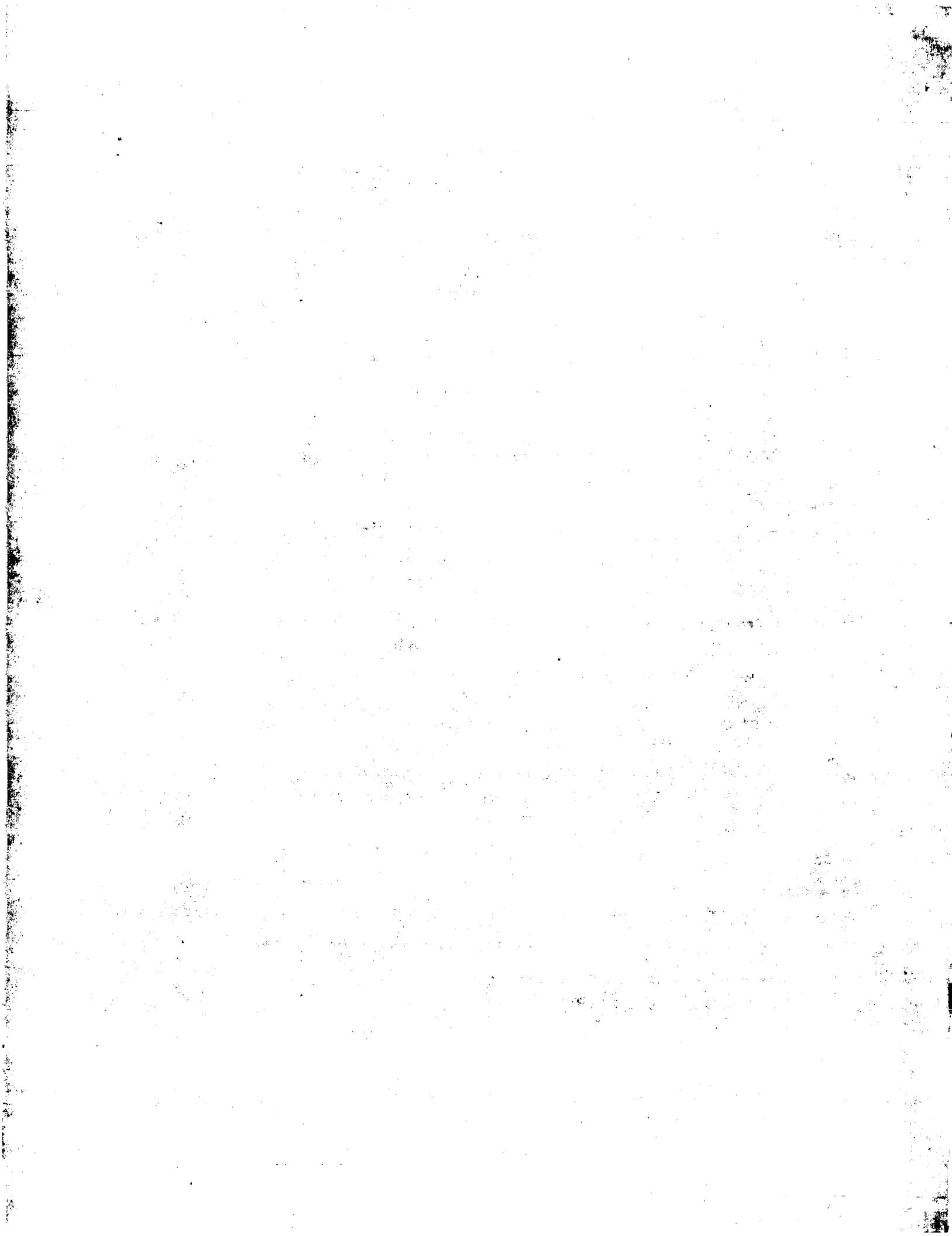
Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 062 063 08& 11- 18& 18- 19& 230 231 24& 255 334 359 50& 657

002 014 04- 062 063 075 11- 231 240 250 255 259 359 657 724

003 014 038 04- 062 063 075 11- 141 155 157 160 185 191 206 226 231 24& 336 359 657

004 014 028 034 038 04- 062 063 074 076 086 11- 153 199 259 27& 336 58& 657 720



⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A) 平3-163188

⑤ Int. Cl. 5

C 09 K 11/06
H 05 B 33/14
33/22

識別記号

序内整理番号
Z 7043-4H
6649-3K
6649-3K

④公開 平成3年(1991)7月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑤発明の名称 電界発光素子

②特 願 平2-191516

②出 願 平2(1990)7月18日

優先権主張 ③平1(1989)8月18日 ③日本 (JP) ③特願 平1-212589

| | | | |
|------|-----------|------------------|----------|
| ⑦発明者 | 太田 正文 | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | 株式会社リコー内 |
| ⑦発明者 | 大沼 照行 | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | 株式会社リコー内 |
| ⑦発明者 | 河村 史生 | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | 株式会社リコー内 |
| ⑦発明者 | 左近 洋太 | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | 株式会社リコー内 |
| ⑦発明者 | 高橋 俊彦 | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | 株式会社リコー内 |
| ⑦出願人 | 株式会社リコー | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 | |
| ⑦代理人 | 弁理士 池浦 敏明 | 外1名 | |

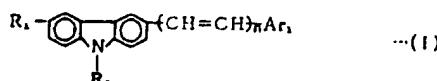
明細書

1. 発明の名称

電界発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 陽極および陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式(I)で表わされる有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。



(式中、R₁及びR₂は置換もしくは未置換のアルキル基、

置換もしくは未置換の炭素環式芳香環、

置換もしくは未置換の炭素環式芳香環、

Ar₁は置換もしくは未置換の炭素環式芳香環、

置換もしくは未置換の炭素環式芳香環、

n: 1, 2, 3の整数)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は発光性物質からなる発光層を有し、電界を印加することにより電界印加エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の自然灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等とは異なり大面积の面状発光体の実現を可能にする電界発光素子に関する。

(従来の技術)

電界発光素子はその発光励起機構の違いから、

(1)発光層内の電子や正孔の局所的な移動により発光体を励起し、交流電界でのみ発光する真性電界発光素子と、(2)電極からの電子と正孔の注入とその発光層内での再結合により発光体を励起し、直流電界で作動するキャリア注入型電界発光素子の二つに分けられる。(1)の真性電界発光型の発光素子は一般にZnSにMn, Cu等を添加した無機化合物を発光体とするものであるが、駆動に200V以上の高い交流電界を必要とすること、製造コストが高いこと、輝度や耐久性も不十分である等の多くの問題点を有する。

(2)のキャリア注入型電界発光粒子は発光層として薄膜状有機化合物を用いるようになってから高輝度のものが得られるようになった。たとえば、特開昭58-194393、米国特許4,539,507、特開昭63-205695、米国特許4,720,432及び特開昭63-264692には、陰極、有機質ホール注入輸送層、有機質電子注入性発光体および陰極から成る電界発光粒子が開示されており、これらに使用される材料としては、例えば、有機質ホール注入輸送用材料としては芳香族三級アミンが、また、有機質電子注入性発光材料としては、アルミニウムトリスオキシン等が代表的な例としてあげられる。

また、Jpn. Journal of Applied Physics, vol. 27, p713-715には陽極、有機質ホール輸送層、発光層、有機質電子輸送層および陰極から成る電界発光粒子が報告されており、これらに使用される材料としては、有機質ホール輸送材料としては、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンが、また、有機質電子輸送材料としては、3,4,9,10-ペリレンテト

ラカルボン酸ビスベンズイミダゾールがまた発光材料としてはフタロベリノンが例示されている。

これらの例は有機化合物を、ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料として用いるためには、これらの有機化合物の各種特性を探求し、かかる特性を効果的に組み合わせて電界発光粒子とする必要性を意味し、換言すれば広い範囲の有機化合物の研究開発が必要であることを示している。

さらに、上記の例を含め有機化合物を発光体とするキャリア注入型電界発光粒子はその研究の歴史も浅く、未だその材料研究やデバイス化への研究が充分になされているとは言えず、現状では更なる輝度の向上、フルカラーディスプレーへの応用を考えた場合の青、緑および赤の発光色相を精密に選択できるための発光波長の多様化あるいは耐久性の向上など多くの課題を抱えているのが実情である。

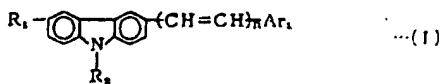
(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は発光波長に多様性があり、

種々の発光色相を呈すると共に耐久性に優れた電界発光粒子を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、上記課題を解決するための発光層の構成要素について観察検討した結果、陽極および陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光粒子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式(I)で表わされる有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光粒子が、上記課題に対し、有効であることを見い出し、本発明を完成するに至った。



(式中、R₁及びR₂：置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香環、置換もしくは未置換の複素環式芳香環、Ar₁：置換もしくは未置換の炭素環式芳香環、置換もしくは未置換の複素環式芳香環。)

n : 1, 2, 3の整数

一般式(I)において、R₁、R₂として用いられるアルキル基は、好ましくはC₁-C₃、とりわけC₁-C₂の直鎖または分枝鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アルコキシ基、置換又は無置換のフェニル基を含有しても良い。

またR₁、R₂及びAr₁として用いられる炭素環式あるいは複素環式芳香環の例としては、フェニル、ナフチル、アントリル、アセナフテニル、フルオレニル、フェナントリル、ピリジル、ピリミジル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ベンゾオキサゾリル、キノキサリル等が挙げられる。

また一般式(I)におけるR₁、R₂及びAr₁の置換基としては以下のものを挙げることができる。

- (1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基
- (2) アルキル基；好ましくはC₁-C₃、とりわけC₁-

C_{1-12} の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基は更に、水酸基、シアノ基、 C_1-C_{12} のアルコキシ基、フェニル基またはハロゲン原子、 C_1-C_{12} のアルキル基若しくは C_1-C_{12} のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。

(3) アルコキシ基(-OH¹); R¹は(2)で定義したアルキル基を表わす。

(4) アリールオキシ基;アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられ、これらは C_1-C_{12} のアルコキシ基、 C_1-C_{12} のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。

(5) アルキルチオ基(-SR¹); R¹は(2)で定義したアルキル基を表わす。

(6) $-N\begin{smallmatrix} R^1 \\ | \\ R^2 \end{smallmatrix}$;式中R¹及びR²は各々独立に水素原子、

(2)で定義したアルキル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基またはアリール基を表わし、アリール基としては例えればフェニル

基、ビフェニル基またはナフチル基が挙げられ、これらは C_1-C_{12} のアルコキシ基、 C_1-C_{12} のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。またビペリジル基、モルホリル基のように、R¹とR²が炭素原子と共同で環を形成しても良い。またユロリジル基のようにアリール基上の炭素原子と共同で環を形成しても良い。

(7) アルコキシカルボニル基(-COOR¹); R¹は(2)で定義したアルキル基または(4)で定義したアリール基を表わす。

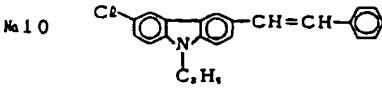
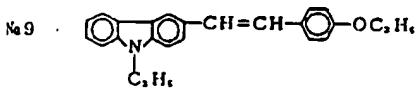
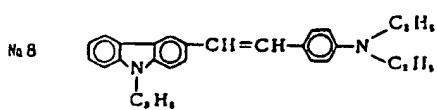
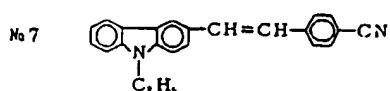
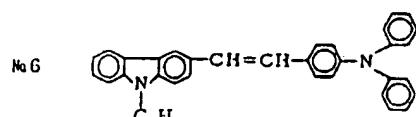
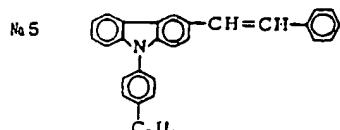
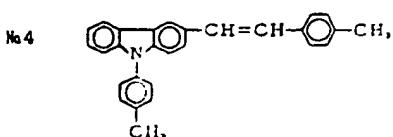
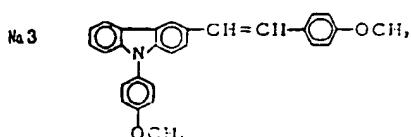
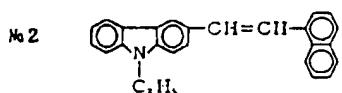
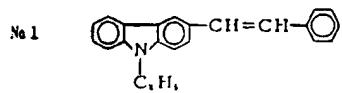
(8) アシル基(-CON¹), スルホニル基(-SO₂R¹).

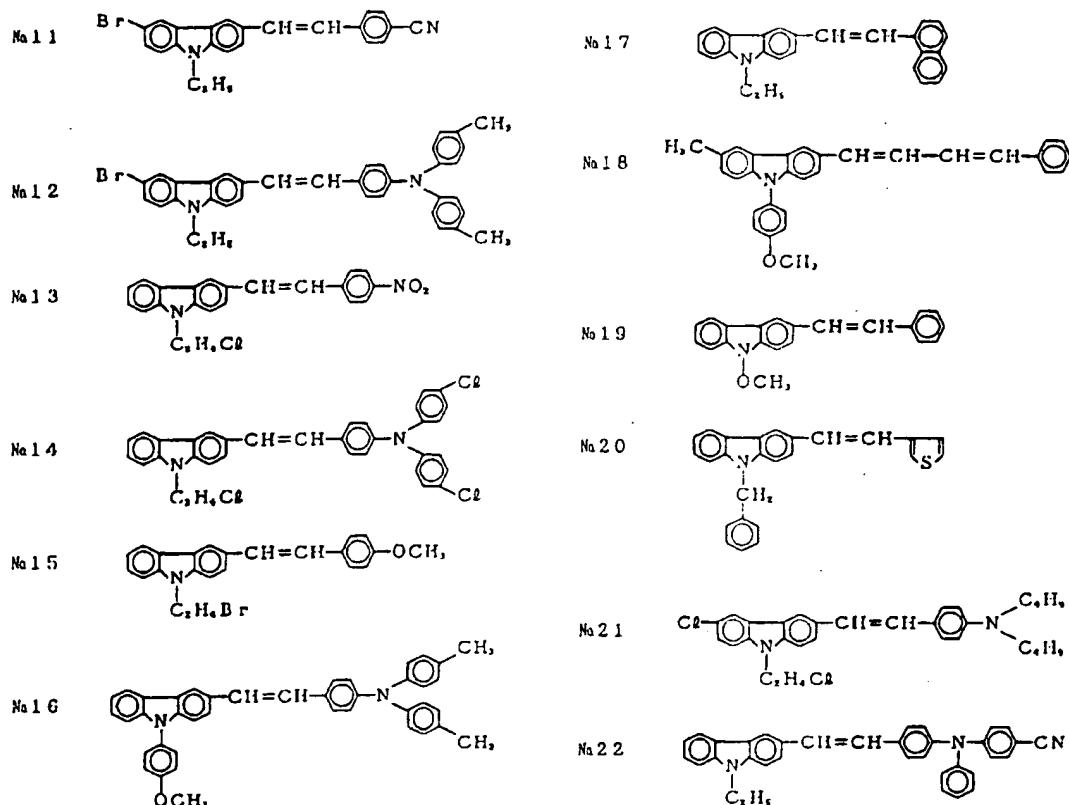
カルバモイル基(-CON₂¹)またはスルファモ

イル基(-SO₂N₂¹);式中R¹、R²及びR³は上記で定義した意味を表わす。但しR¹及びR²においてアリール基上の炭素原子と共同で環を形成する場合を除く。

(9) メチレンジオキシ基またはメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基またはアルキレンジチオ基

次に本発明で使用される一般式(1)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。





本発明における電界発光素子は、以上で説明した有機化合物を真空蒸着法、溶液塗布等により、有機化合物全体で2μより小さい厚み、さらに好ましくは、0.05μ-0.5μの厚みに薄膜化することにより有機化合物層を形成し、陽極及び陰極で挟持することにより構成される。

以下、図面に沿って本発明を更に詳細に説明する。

第1図は本発明の電界発光素子の代表的な例であって、基板上に陽極、発光層及び陰極を順次設けた構成のものである。

第1図に係る電界発光素子は使用する化合物が單一でホール輸送性、電子輸送性、発光性の特性を有する場合あるいは各々の特性を有する化合物を混合して使用する場合に特に有用である。

第2図はホール輸送性化合物と電子輸送性化合物との組み合わせにより発光層を形成したものである。この構成は有機化合物の好ましい特性を組み合わせるものであり、ホール輸送性あるいは電子輸送性の優れた化合物を組み合わせることによ

り電極からのホールあるいは電子の注入を円滑に行ない発光特性の優れた素子を得ようとするものである。なお、このタイプの電界発光素子の場合、組み合わせる有機化合物によって発光物質が異なるため、どちらの化合物が発光するかは一義的に定めることはできない。

第3図は、ホール輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物の組み合わせにより発光層を形成するものであり、これは上記の機能分離の考えをさらに進めたタイプのものと考えることができる。

このタイプの電界発光素子はホール輸送性、電子輸送性及び発光性の各特性を適合した化合物を適宜組み合わせることによって得ることができるので、化合物の対象範囲が極めて広くなるため、その選定が容易となるばかりでなく、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるので、素子の発光色相が多様化するといった多くの利点を有する。

本発明の化合物はいずれも発光特性の優れた化

合物であり必要により第1回、第2回及び第3回の様な構成をとることができる。

また本発明においては、前記一般式(1)におけるAr₁、R₁、R₂あるいは置換基の種類を適宜選定することによりホール輸送性の優れた化合物あるいは電子輸送性の優れた化合物の両者の提供を可能とする。

従って、第2回及び第3回の構成の場合、発光層形成成分として、前記一般式(1)で示される化合物の2種類以上用いても良い。

本発明においては、発光層形成成分として前記一般式(1)で示される化合物を用いるものであるが、必要に応じて、ホール輸送性化合物として芳香族第三級アミンあるいはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン等を、また電子輸送性化合物として、アルミニウムトリスオキシン、またはペリレンテトラカルボン酸誘導体等を用いることができる。

本発明の電界発光素子は発光層に電気的にバイアスを付与し発光させるものであるが、わずかな

ピンホールによって短絡をおこし素子として機能しなくなる場合もあるので、発光層の形成には皮膜形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。更にこのような皮膜形成性に優れた化合物とたとえばポリマー結合剤を組み合わせて発光層を形成することもできる。この場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。また、電極からの電荷注入効率を向上させるために、電荷注入層を電極との間に別に設けることも可能である。

陽極材料としてはニッケル、金、白金、パラジウムやこれらの合金あるいは酸化錫(SnO₂)、酸化錫インジウム(ITO)、炭化銅などの仕事関数の大きな金属やそれらの合金、化合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)、ポリビロール等の導電性ポリマーなどを用いることができる。

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さな銀、

錫、鉛、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、或いはこれらの合金が用いられる。陽極及び陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には80%以上の光透過率を有することが望ましい。

本発明においては、透明陽極を透明基板上に形成し、第1回～第3回の様な構成とすることが好ましいが、場合によってはその逆の構成をとっても良い。また透明基板としてはガラス、プラスチックフィルム等が使用できる。

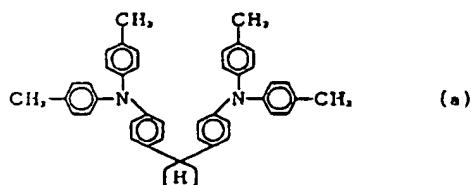
また、本発明においては、この様にして得られた電界発光素子の安定性の向上、特に大気性の水分に対する保護のために、別に保護層を設けたり、素子全体をセル中に入れ、シリコンオイル等を封入するようにしても良い。

[実施例]

以下実施例について、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

ガラス基板上に大きさ3mm×3mm、厚さ500Åの酸化錫インジウム(ITO)による陽極を形成し、その上に下機構造式(a)で示されるトリフェニルアミン誘導体からなるホール輸送層500Å、前記化合物No.3からなる発光層1000Å、銀/マグネシウム合金(銀7.7原子パーセント、純度99.9%)からなる陰極1500Åを各々真空蒸着により形成し、第2回に示すような素子を作製した。蒸着時の真空中は約1×10⁻⁶Torr、基板温度は室温である。このようにして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続し、15Vの電圧を印加したところ電流密度5mA/cm²の電流が素子に入れ、紫色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。



この例より本発明で用いる前記化合物No.3は、

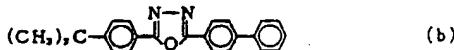
電子輸送性発光材料として機能したことが理解される。

実施例2

実施例1で用いた化合物No.3の代わりに、化合物No.2を用いた以外は実施例1と同様に操作し、電子を作成した。同様に直流電源を接続し、20Vの電圧を印加したところ、電流密度20mA/cm²の電流が電子に流れ、青色の明瞭な発光が長期間にわたって確認された。

実施例3

実施例1で用いたホール輸送層で用いた前記構造式(a)の代わりに、電子輸送層として下記構造式(b)で示されるオキシジアゾール誘導体を用いた以外は実施例1と同様に操作し、電子を作成した。同様に直流電流を接続し、20Vの電圧を印加したところ、電流密度8mA/cm²の電流が電子に流れ、青色の明瞭な発光が長期間にわたって確認された。



が電子に流れ、青色の発光が長期間にわたって確認された。

実施例6

陽極として厚さ500Åのインジウム-スズ酸化物(ITO)の薄膜の形成されたガラス基板(HOYA製)を中性洗剤により洗浄し、次いでエタノール中で約10分間超音波洗浄した。これを沸騰したエタノール中に約1分間入れ、取り出した後、すぐに送風乾燥を行った。つぎにガラス基板上に前記化合物No.16で示される化合物を、加熱温度が設定され、蒸着速度の制御できる抵抗加熱源で蒸着して発光性有機化合物層(発光層)を形成した。すなわち前記化合物No.16で示される化合物を含んだタンタル製ボードを温度コントローラにより制御し、蒸着速度が2Å/sとなるように保った。蒸着時の真空度は 0.7×10^{-6} torr、基板温度は20°Cであった。ITO上に生成した蒸着層の膜厚は500Åであった。

つぎに、前記発光層上に電子輸送物質である前記構造式(b)で示されるオキシジアゾール誘導体を、加熱温度が設定され、蒸着速度の制御できる

実施例4

実施例1で用いた基板を用い、陽極上に前記化合物No.3からなる発光層1000Å、陰極として、銀/マグネシウム合金からなる陰極1500Åを各々、前記と同様な条件で、真空蒸着により作製した。この電子を実施例1と同様に駆動したところ、15Vで4mA/cm²の電流が電子に流れ、青色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。

この例より本発明で用いる化合物No.3は、單一層でも発光電子として機能したことが理解される。

実施例5

実施例1で用いた基板を用い、陽極上に、前記構造式(a)で示されるトリフェニルアミン誘導体からなるホール輸送層600Å、前記化合物No.2からなる発光層600Å、前記構造式(b)で示されるオキシジアゾール誘導体からなる電子輸送層600Å、陰極として、銀/マグネシウム合金を順次実施例1と同様な条件で各々真空蒸着により形成し、第3回に示すような電子を作製した。この電子を実施例1と同様に駆動したところ30Vで25mA/cm²の電流

抵抗加熱源で蒸着して膜厚500Åの電子輸送層を形成した。すなわち前記構造式(b)で示される化合物を含んだボードの温度を制御し、蒸着速度を2Å/sに保った。

次に、この電子輸送層上に膜厚1500ÅのMg-Agによる陰極を蒸着した。このようにして得られた発光電子に外部電源を接続して、逆流を流したところ、陽極側にプラスのバイアス電圧を印加した場合に、明瞭な発光が確認された。また電子は温度を十分に除去した状態において空気中で作動させることができた。

実施例7

発光物質として前記化合物No.17で示される化合物を用いた以外は実施例6と同様にして発光電子を作製した。得られた発光電子は陽極側にプラスのバイアス電圧を印加した場合に明瞭な発光を呈した。

更に、この発光電子は温度を十分に除去した状態において空気中で作動させることができた。

実施例 8

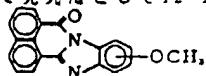
発光物質として前記化合物 No.18で示される化合物を用いた以外は実施例6と同様にして発光素子を作製した。得られた発光素子は陽極側にプラスのバイアス電圧を印加した場合に明瞭な発光を呈した。

更に、この発光素子は温度を十分に除去した状態において空气中で作動させることが可能であった。

実施例 9

厚さ1.1mmの無アルカリ剛珪酸ガラスを基板として用い、十分に洗浄を行なった後陽極として金を約200Å蒸着した。次に正孔輸送層として前記化合物 No.19で表わされる化合物を真空蒸着により蒸着し、800Åの正孔輸送層を形成した。

次いで発光層として12-フタロペリノン誘導体



を約1500Åの厚さに蒸着した。更に電子輸送層としてペリレン誘導体

正孔輸送物質として前記化合物 No.21で示される化合物を用いた以外は実施例9と同様にして発光素子を作製した。得られた発光素子は陽極側にプラスのバイアス電圧を印加した場合に明瞭な発光を呈した。

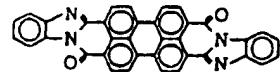
更に、この発光素子は温度を十分に除去した状態において空气中で作動させることが可能であった。

実施例 12

正孔輸送物質として前記化合物 No.22で示される化合物を用いた以外は実施例9と同様にして発光素子を作製した。得られた発光素子は陽極側にプラスのバイアス電圧を印加した場合に明瞭な発光を呈した。

更に、この発光素子は温度を十分に除去した状態において空气中で作動させることが可能であった。

更に、この発光素子は温度を十分に除去した状態において空气中で作動させることが可能であった。



を約1000Åその上に蒸着形成した。更にその上に陰極としてアルミニウムを約1000Å蒸着し、第1図のような構造の素子を作製した。なお材料は、すべて抵抗加熱により蒸着させた。陽極及び陰極よりリード線を引き出し、直流電源に接続して電流を通じたところ、明瞭なEL-発光が観測された。

実施例 10

正孔輸送物質として前記化合物 No.20で示される化合物を用いた以外は実施例9と同様にして発光素子を作製した。得られた発光素子は陽極側にプラスのバイアス電圧を印加した場合に明瞭な発光を呈した。

更に、この発光素子は温度を十分に除去した状態において空气中で作動させることが可能であった。

実施例 11

【発明の効果】

本発明の電界発光素子は有機化合物層の構成材料として前記一般式(1)で示される化合物を用いたことから、低い駆動電圧でも長期間にわたって輝度の高い発光を得ることが出来ると共に種々の色調を呈することが可能となる。

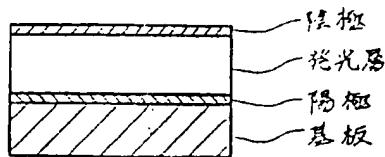
また素子の作成も真空蒸着法等により容易に行なえるので安価で大面积の素子を効率よく生産すること等の利点を有する。

4. 図面の簡単な説明

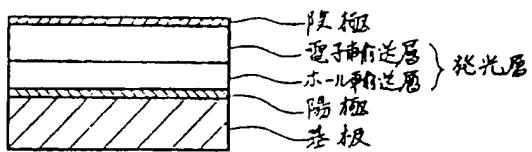
第1図~第3図は、本発明に係る電界発光素子の模式断面図である。

特許出願人 株式会社 リコ一
代理人 弁理士 池間敏明
(ほか1名)

第 1 図



第 2 図



第 3 図

